

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-182781

(43)Date of publication of application : 02.07.2004

(51)Int.Cl. C09K 11/59  
C09K 11/08  
C09K 11/63  
C09K 11/65  
C09K 11/66  
C09K 11/67  
H01L 33/00

(21)Application number : 2002-348387

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.11.2002

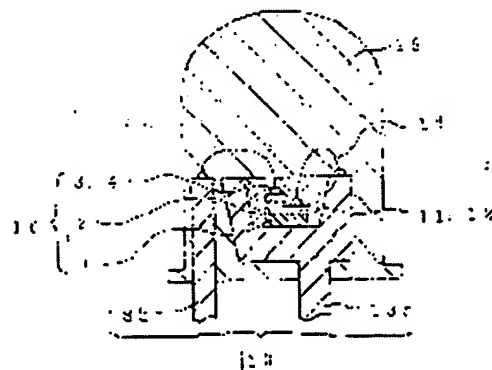
(72)Inventor : KAMESHIMA MASATOSHI  
TAMAOKI HIROTO

## (54) NITRIDE PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING EQUIPMENT USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light-emitting device which emits white light of a reddish warm color type with good luminous efficiency, a phosphor which has an emission spectrum in the yellow to red region and is used in combination with a blue light-emitting device or the like.

**SOLUTION:** The nitride phosphor is represented by the formula:  $LXMYN((2/3)X+(4/3)Y):R$  or  $LXMYOZN((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z):R$  (wherein L is a group II element to be selected from the group consisting of Ca, Sr, Ba and the like; M is a group IV element to be selected from the group consisting of Si, Ge and the like; R is a rare earth element to be selected from the group consisting of Eu and the like; and X, Y, and Z are  $0.5 \leq X \leq 3$ ,  $1.5 \leq Y \leq 8$ , and  $0 < Z \leq 3$ , respectively) and contains 1 ppm to 10,000 ppm B. The light-emitting equipment is constituted of the above



nitride phosphor which converts the wavelength of part of the light from a blue light-emitting device 10 to have a peak wavelength in the yellow to red region.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182781

(P2004-182781A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C09K 11/59

C09K 11/59

CQH

4H001

C09K 11/08

C09K 11/08

D

5F041

C09K 11/63

C09K 11/08

J

C09K 11/65

C09K 11/63

C09K 11/66

C09K 11/65

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-348387 (P2002-348387)

(22) 出願日

平成14年11月29日(2002.11.29)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者

亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者

玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

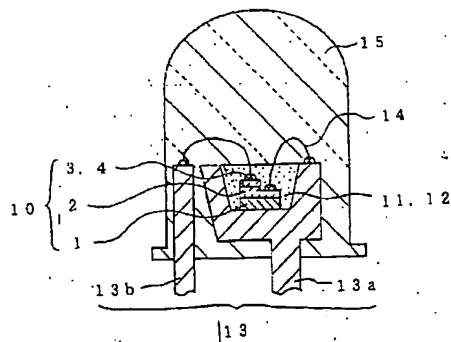
(54) 【発明の名称】 窒化物蛍光体及びそれを用いた発光装置

(57) 【要約】

【課題】 発光効率の良い赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること、青色発光素子等と組み合わせる使用黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することを目的とする。

【解決手段】 Bが1PPm以上10000PPm以下含まれている、一般式 $L_x M_y N_{((2/3)x + (4/3)y) : R}$ 若しくは $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z) : R}$  (Lは、Ca、Sr、Ba等の群から選ばれる第II族元素である。Mは、Si、Ge等の群から選ばれる第IV族元素である。Rは、Eu等の群から選ばれる希土類元素である。X、Y、Zは、 $0.5 \leq X \leq 3$ 、 $1.5 \leq Y \leq 8$ 、 $0 < Z \leq 3$ である。)で表される窒化物蛍光体。青色発光素子10からの光の一部を波長変換し、黄から赤色領域にピーク波長を有する前記窒化物蛍光体と、から構成される発光装置。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により賦活される、

Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素と、

C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素と、

Nと、

を含む窒化物蛍光体であって、

該窒化物蛍光体は、Bが1PPm以上10000PPm以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体。

10

## 【請求項2】

前記窒化物蛍光体の組成中には、Oが含まれていることを特徴とする請求項1に記載の窒化物蛍光体。

## 【請求項3】

一般式、 $L_x M_y N((2/3)x + (4/3)y) : R$ 若しくは $L_x M_y O_z N((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z) : R$  (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。Rは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。X、Y、Zは、 $0.5 \leq X \leq 3$ 、 $1.5 \leq Y \leq 8$ 、 $0 < Z \leq 3$ である。)で表される窒化物蛍光体であって、

20

該窒化物蛍光体は、Bが1PPm以上10000PPm以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体。

## 【請求項4】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する窒化物蛍光体であって、

前記窒化物蛍光体の原料に対して、添加量を制御自在となるように添加されたBが含まれることを特徴とする窒化物蛍光体。

30

## 【請求項5】

前記窒化物蛍光体の結晶構造は、単斜晶又は斜方晶であることを特徴とする請求項1乃至4の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

## 【請求項6】

前記希土類元素は、Euを必須とする少なくとも1種以上の元素であることを特徴とする請求項1又は3のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

## 【請求項7】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Li、Na、K、Rb、Csからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第I族元素が0.1以上500PPm以下含まれていることを特徴とする請求項1乃至6の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

40

## 【請求項8】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Cu、Ag、Auからなる第I族元素、Al、Ga、Inからなる第III族元素、Ti、Zr、Hf、Sn、Pbからなる第IV族元素、P、Sb、Biからなる第V族元素、Sからなる第VI族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素が0.1以上500PPm以下含まれていることを特徴とする請求項1乃至7の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

## 【請求項9】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Ni、Crのいずれかの元素が1以上500PPm以下含まれていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

50

## 【請求項10】

前記窒化物蛍光体は、平均粒径が2以上15 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至9の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

## 【請求項11】

近紫外から可視光の短波長領域の光を放出する励起光源と、  
該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換し、励起光源の光よりも長波長領域の光を放出する蛍光体と、  
を有する発光装置であって、  
前記蛍光体は、請求項1乃至10の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体を少なくとも有していることを特徴とする発光装置。

10

## 【請求項12】

前記蛍光体は、さらに青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上を有していることを特徴とする請求項11に記載の発光装置。

## 【請求項13】

前記励起光源は、半導体発光素子であることを特徴とする請求項11に記載の発光装置。

## 【請求項14】

前記発光装置は、前記蛍光体の粒子間を透過する前記励起光源からの光の一部と、  
前記励起光源からの光により波長変換される、前記蛍光体から放出される光の一部と、  
が混合されて放出されることにより白色系に発光することを特徴とする請求項11乃至13の少なくともいずれか一項に記載の発光装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体発光素子、蛍光ランプ等の照明、ディスプレイ、液晶用バックライト等  
に使用される発光装置、特に発光装置に使用される窒化物蛍光体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体素子を用いた発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、  
発光素子ランプに用いられる発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない  
。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有す  
る。このような優れた特性を有するため、半導体発光素子は、各種の光源として利用され  
ている。

30

## 【0003】

半導体発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換  
されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を  
発光する発光装置が開発されている。特に、白色系に発光する発光装置は、一般照明、デ  
ィスプレイ、液晶用バックライト等、幅広い分野で使用可能であるため、特に白色系の発  
光装置に使用される蛍光体が求められている。白色の発光装置の発光色は、光の混色の原  
理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層  
内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青  
色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が補色の関係にある  
ことより混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。これより、青色発光素子を用い  
た白色の発光装置が製造されている。

40

## 【0004】

ここで、 $M_x \text{Si}_y \text{N}_z : \text{Eu}$  (式中、Mは、少なくともCa、Sr、Ba、Znの群か  
ら選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1つである。 $z = 2/3x + 4/3y$ である。  
)の窒化物蛍光体が開示されている。(特許文献1)

## 【特許文献1】

国際公開第01/40403号パンフレット

50

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、青色に発光する発光素子と、黄色の蛍光を発する蛍光体と、からなる発光装置は、赤色成分が少なく、赤みの不足した青白い白色として、見えている。そのため、赤みを帯びた白色に発光する発光装置が求められている。

## 【0006】

特許文献1の窒化物蛍光体は、輝度が低く、十分な発光が得られていないという問題を有している。

## 【0007】

従って、本発明は上記問題を解決し、発光効率が高い蛍光体を提供することを目的とする。また、該蛍光体を用いた発光装置を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により賦活される、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素と、Nと、を含む窒化物蛍光体であって、該窒化物蛍光体は、Bが1PPm以上10000PPm以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。これにより、発光輝度、量子効率等の発光特性の向上を図ることができる。この効果の原因は明らかではないが、ホウ素元素が添加されることにより、賦活剤の拡散が生じ、粒子の成長が促進されていると考える。また、ホウ素元素が結晶格子内に入り込み、該結晶格子の歪みを無くしたり、発光機構に関与したりして、発光輝度、量子効率などの発光特性の改善を図っていると考えている。

## 【0009】

前記窒化物蛍光体は、Euにより賦活される、Ca及びSrの少なくともいずれか1元素と、Siと、Nと、からなる窒化物蛍光体である。Euの一部は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により置換可能である。Ca及びSrの少なくともいずれか一方の元素の一部は、Be、Mg、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素により置換可能である。Siの一部は、C、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素により置換可能である。

## 【0010】

本発明は、前記窒化物蛍光体の組成中には、Oが含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。これにより、酸素を含む原料を用いることができ、製造しやすくなることができる。

## 【0011】

本発明は、一般式、 $L_x M_y N_{((2/3)x + (4/3)y)} : R$  若しくは  $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)} : R$  (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。Rは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。X、Y、Zは、0.5 ≤ X ≤ 3、1.5 ≤ Y ≤ 8、0 < Z ≤ 3である。)で表される窒化物蛍光体であって、該窒化物蛍光体は、Bが1PPm以上10000PPm以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。窒化物蛍光体は、上記一般式で現すことができ、該一般式中にBが含まれている。これにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。

## 【0012】

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペク

トルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する窒化物蛍光体であって、前記窒化物蛍光体の原料に対して、添加量を制御自在となるように添加されたBが含まれることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。これにより、発光輝度、量子効率、残光等の発光特性の調節を行うことができる。ホウ素を添加していない場合は、発光輝度、量子効率等の発光特性は一定であるが、ホウ素を添加することにより、発光輝度の向上を図ったり、残光を短くしたりすることができる。発光特性の調節は、照明用、表示用などの用途に応じて、要求される特性が異なるため、同じ色調で発光特性を変えることが求められているからである。

【0013】

なお、第1の発光スペクトルは、外部装置により励起されたものである。

10

【0014】

前記窒化物蛍光体の結晶構造は、単斜晶又は斜方晶である窒化物蛍光体である。前記窒化物蛍光体は、結晶構造を持っており、該結晶構造は、単斜晶又は斜方晶である。該結晶構造を持つことにより、発光効率の良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0015】

前記希土類元素は、Euを必須とする少なくとも1種以上の元素であることが好ましい。Euを賦活剤に用いることにより、色から赤色系に発光する蛍光体を提供することができるからである。Euの一部を他の希土類元素で置換することにより、異なる色調、残光特性を有する窒化物蛍光体を提供することができる。

20

【0016】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Li、Na、K、Rb、Csからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第I族元素が0.1以上500PPm以下含まれていることが好ましい。これにより、発光輝度、量子効率等の発光特性の向上を図ることができる。これは、前記第I族元素が、合成中、フラックスとして働き、その後、フラックスとして働いた第I族元素が蛍光体粒子間に存在するため、若しくは第I族元素が製造工程中に飛散するため、蛍光体の発光そのものを阻害することが少ないからと考えられるからである。また、窒化物蛍光体に第I族元素を含有することにより、窒化物蛍光体の粒径を制御することができる。

【0017】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Cu、Ag、Auからなる第I族元素、Al、Ga、Inからなる第III族元素、Ti、Zr、Hf、Sn、Pbからなる第IV族元素、P、Sb、Biからなる第V族元素、Sからなる第VI族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素が0.1以上500PPm以下含まれていることが好ましい。これにより、窒化物蛍光体の輝度の調整を行うことができる。

30

【0018】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Ni、Crのいずれかの元素が1以上500PPm以下含まれていることが好ましい。これにより、窒化物蛍光体の残光を短くすることができる。Ni、Crの他に、Mg、Alも同様の効果を有する。これらMg、Al、Ni、Crの添加量を制御することにより、残光を制御することができる。

【0019】

前記窒化物蛍光体は、平均粒径が2以上15 $\mu$ m以下であることが好ましい。特に、平均粒径が、3以上12 $\mu$ m以下であることが好ましい。さらに好ましくは、平均粒径が5以上10 $\mu$ m以下である。粒径を所定の範囲に制御することにより、色むらが極めて少ない発光装置を提供することができる。これにより、輝度の高い発光装置を提供することができる。窒化物蛍光体の平均粒径が大きいほど、発光輝度が高いが、15 $\mu$ m以上になると、発光装置に使用する場合は、塗布しにくく、取り扱いにくい。一方、窒化物蛍光体の平均粒径が小さいほど、発光装置の蛍光面に塗布した場合に、均一に発光するが、発光輝度が低いことや、塗布時、製造時において、取り扱いにくいという問題がある。したがって、上記範囲の平均粒径が好ましい。

40

【0020】

50

本発明は、近紫外から可視光の短波長領域の光を放出する励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換し、励起光源の光よりも長波長領域の光を放出する蛍光体と、を有する発光装置であって、前記蛍光体は、請求項1乃至10の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体を少なくとも有していることを特徴とする発光装置に関する。これにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の良好な発光装置を提供することができる。励起光源は、近紫外から可視光の短波長領域の光を放出する。放出された光は蛍光体を照射する。照射された光により、蛍光体は、その光の一部を吸収し、波長変換を行う。その波長変換された光は、該励起光源からの光よりも長波長側の光を放出する。これにより、励起光源からの発光色と、異なる色味の発光色を示す発光装置を提供することができる。具体的に例示すると、460nm付近の青色に発光する励起光源を用いて、本発明に係る窒化物蛍光体に該光を照射する。該窒化物蛍光体は、580nm〜650nm付近の黄色から赤色までの発光色を有する。但し、窒化物蛍光体を種々変更することにより、所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。

#### 【0021】

前記蛍光体は、さらに青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上を有していることが好ましい。諸種の色味に発光する蛍光体を本発明に係る窒化物蛍光体と組み合わせて使用することにより、白色だけでなく、パステルカラー等の所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。また、白色であっても、(黄みの)白、(緑みの)白、(青みの)白等に微調整することもできる。さらに、近紫外の光を放出する励起光源と、窒化物蛍光体、青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体及び黄色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上の蛍光体と、を用いることにより、白色、パステルカラー等の所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。

#### 【0022】

前記励起光源は、半導体発光素子であることが好ましい。半導体発光素子を用いることにより、半導体発光素子の特徴を生かした発光装置を提供することができる。半導体発光素子の特徴は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をすること、初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いこと、発光素子ランプに用いられる半導体発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がないということ、などである。

#### 【0023】

前記発光装置は、前記蛍光体の粒子間を透過する前記励起光源からの光の一部と、前記励起光源からの光により波長変換される、前記蛍光体から放出される光の一部と、が混合されて放出されることにより白色系に発光する発光装置に関する。これにより、高い発光効率を有する白色系に発光する発光装置を提供することができる。例えば、青色光を有する発光素子により、窒化物蛍光体が励起され黄赤光を発光し、また、蛍光体が励起され黄色光を発光することにより、窒化物蛍光体及び蛍光体間をすり抜けてきた青色光と、窒化物蛍光体の黄赤光と、蛍光体の黄色光とが、光の混色に関する原理によって、人間の目には、白色として見える。ここで、該発光装置は、平均演色評価数(Ra)に優れた発光装置である。該平均演色評価数(Ra)は、80以上である。特に、赤色成分を示す指標である特殊演色評価数(R9)に優れた発光装置である。該特殊演色評価数(R9)は、70以上である。

#### 【0024】

明細書における色名と色度座標との関係は、全てJIS規格に基づく(JIS Z8110)。

#### 【0025】

以上のように、本発明に係る窒化物蛍光体は、輝度、量子効率等の発光特性が極めて良好な蛍光体である。本発明に係る発光装置は、発光効率の高いやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができる。該発光装置は、平均演色評価数(Ra)、特殊演色評価数(R9)に優れた発光装置である。また、青色系に発光する半導体発光素子と本発明に係る窒化物蛍光体とを組み合わせた発光装置、近紫外に発光する半導体発光素子と



、本発明に係る窒化物蛍光体と、緑色に発光する蛍光体と、黄色に発光する蛍光体と、を組み合わせた発光装置を提供することにより、白色系、又は、パステルカラーなどに発光する発光装置を提供することができる。従って、本発明は、窒化物蛍光体、及び、それを用いた発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0027】

本発明に係る発光装置は、第1の発光スペクトルを有する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、第2の発光スペクトルを有する蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。

【0028】

(発光装置1)

発光装置1は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体層2とから構成される発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

【0029】

サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層(図示しない)が設けられており、この発光層から出力されるピーク波長は、紫外から青色領域の500nm以下近傍の発光スペクトルを有する。

【0030】

この発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンダ(接着)する。ダイボンダ後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンダし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンダする。

【0031】

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、予め所望の割合に均一に混合しておく。

【0032】

蛍光体11注入後、予めモールド部材15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図1に示すような砲弾型の発光装置1とする。

【0033】

例えば、蛍光体11に窒化物蛍光体のみを使用する。蛍光体11は、発光素子10によって発光された紫外から青色領域の光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。この蛍光体11を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子10により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。該発光装置は、JIS規格に沿うように、電球色に発光する発光装置を製造する。

【0034】

電球色とは、JIS規格(JIS Z 8110)による白色系で黒体 射の軌跡上の2700~2800Kの点を中心とする範囲であって、黄色から赤色の色味を有している色味をいう。具体的には、図7の色度座量における、(うすい)黄赤、(オレンジ)ピンク、

10

20

30

40

50

ピンク、(うすい)ピンク、(黄みの)白の領域に発光色を有するものをいう。

【0035】

(発光装置2)

上記の発光装置1と異なる発光装置2についての具体的な構成について詳述する。図8は、本発明に係る発光装置2を示す図である。発光装置2は、表面実装型の発光装置を形成する。発光素子101は、紫外光励起の窒化物半導体発光素子を用いることができる。また、発光素子101は、青色光励起の窒化物半導体発光素子も用いることもできる。ここでは、紫外光励起の発光素子101を例にとって、説明する。発光素子101としてLEDチップ101は、発光層としてピーク波長が約370nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体発光素子を用いる。より具体的なLEDの素子構造としてサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、窒化物半導体であるn型AlGaN層、次に発光層を構成するInGaN層の単一量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたP型クラッド層としてAlGaN層、MgがドープされたP型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせてある。また、P型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、Pn各コンタクト層表面を露出させる。露出されたn型コンタクト層の上にn電極を帯状に形成し、切除されずに残ったP型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄膜から成る透光性P電極が形成され、さらに透光性P電極の上にはn電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

【0036】

次に、中央部に凹部有し且つ前記凹部の両側にコパール製のリード電極102が気密絶縁的に挿入固定されたベース部とからなるコパール製パッケージ105を用いる。前記パッケージ105及びリード電極102の表面にはNi/Au層が設けられている。パッケージ105の凹部内に、Au-Sn合金にて上述のLEDチップ101をダイボンドする。このように構成することにより、発光装置の構成部材を全て無機物とすることができ、LEDチップ101から放出される発光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であったとしても飛躍的に信頼性の高い発光装置が得られる。

【0037】

次に、ダイボンドされたLEDチップ101の各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極102とをそれぞれAuワイヤ104にて電氣的導通を取る。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部107を有するコパール製リッド106にて封止しシーム溶接を行う。ガラス窓部には、あらかじめニトロセルローズ90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに対してBが添加されたCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>8</sub>:Eu、(Y<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce等の蛍光体108を含有させ、リッド106の透光性窓部107の背面に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成してある。こうして形成された発光装置を発光させると白色が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができ、これによって色度調整が極めて簡単に量産性、信頼性に優れた発光装置とすることができる。以下、本発明の各構成について詳述する。

【0038】

以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0039】

(蛍光体)

本発明に係る蛍光体は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により賦活される、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素と、Nと、を含む窒化物蛍光体であって、該窒化物蛍光

10

20

30

40

50

体は、Bが1 P P m以上1 0 0 0 0 P P m以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体である。又は、該窒化物蛍光体の組成中に、Oが含まれている窒化物蛍光体である。上記窒化物蛍光体の組合せのうち、Euにより賦活される、Ca及びSrの少なくともいずれが1元素と、Siと、Nと、からなる窒化物蛍光体であって、Bが1 P P m以上1 0 0 0 0 P P m以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体であることが好ましい。Euの一部は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により置換可能である。Ca及びSrの少なくともいずれが一方の元素の一部は、Be、Mg、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素により置換可能である。Siの一部は、C、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素により置換可能である。

10

#### 【0040】

本発明に係る蛍光体は、具体的には、一般式、 $L_x M_y N_{((2/3)x + (4/3)y)}$  : R 若しくは  $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)}$  : R (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。Rは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。X、Y、Zは、0、 $5 \leq X \leq 8$ 、 $1.5 \leq Y \leq 8$ 、 $0 < Z \leq 8$ である。)で表される窒化物蛍光体であって、該窒化物蛍光体は、Bが1 P P m以上1 0 0 0 0 P P m以下含まれていることを特徴とする窒化物蛍光体である。一般式的具体例としては  $(Sr_T Ca_{1-T})_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Ca_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Sr_T Ca_{1-T} Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Ca Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Ba_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Mg_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Zn_2 Si_5 N_8$  : Eu、 $Sr Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Ba Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Mg Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Zn Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr_2 Ge_5 N_8$  : Eu、 $Ba_2 Ge_5 N_8$  : Eu、 $Mg_2 Ge_5 N_8$  : Eu、 $Zn_2 Ge_5 N_8$  : Eu、 $Sr Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Ba Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Mg Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Zn Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8$  : Eu、 $Ba_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8$  : Eu、 $Mg_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8$  : Eu、 $Zn_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8$  : Eu、 $Sr_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Ba_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Mg_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Zn_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Ba_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Mg_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Zn_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10}$  : Eu、 $Sr_{0.8} Ca_{0.2} Si_8 GeN_{10}$  : Eu、 $Ba_{0.8} Ca_{0.2} Si_8 GeN_{10}$  : Eu、 $Mg_{0.8} Ca_{0.2} Si_8 GeN_{10}$  : Eu、 $Zn_{0.8} Ca_{0.2} Si_8 GeN_{10}$  : Eu、 $Sr_2 Si_5 N_8$  : Pr、 $Ba_2 Si_5 N_8$  : Pr、 $Sr_2 Si_5 N_8$  : Tb、 $Ba Ge_7 N_{10}$  : Ce ( $0 < T < 1$ である。)等で表される窒化物蛍光体を使用することが好ましい。

20

30

#### 【0041】

この窒化物蛍光体は、一般式、 $L_x M_y N_{((2/3)x + (4/3)y)}$  : R 若しくは  $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)}$  : R に対して、Bが1 P P m以上1 0 0 0 0 P P m以下含まれている。混合方法は、湿式、乾式で、各種原料にホウ素化合物を添加することができ、若しくは、 $Ca_3 N_2$ 、 $Si_3 N_4$ などの原料組成に、予め含有させておくこともできる。例えば、湿式混合を行い、 $H_3 BO_3$ を添加する場合は、1 P P m以上1 0 0 0 P P m以下が好ましい。特に、1 0 0 P P m以上1 0 0 0 P P m以下が好ましい。乾式混合を行い、ホウ素を添加する場合は、1 P P m以上1 0 0 0 P P m以下が好ましい。特に1 0 0 P P m以上1 0 0 0 0 P P m以下が好ましい。該ホウ素は、フラックスとして働く。原料に添加するホウ素は、ホロン、ホウ化物、窒化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸塩等が使用できる。具体的には、BN、 $H_3 BO_3$ 、 $B_2 O_3$ 、 $B_2 O_3$ 、 $BCl_3$ 、 $SiB_6$ 、 $CaB_6$ などが挙げられる。これらのホウ素化合物は

40

50

、原料に所定量を秤量して、添加する。原料へのホウ素の添加量と、焼成後のホウ素の含有量とは、必ずしも一致しない。ホウ素は、製造工程における焼成段階で、一部が飛散するため、焼成後のホウ素の含有量は、原料への添加時よりも少ない。

#### 【0042】

Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素である。そのため、Mg、Ca、Srなどを単独で使用することもできるが、CaとSr、CaとMg、CaとBa、CaとSrとBaなどの組合せも可能である。特に、窒化物蛍光体の組成にCaとSrの少なくともいずれか一方を用いることにより、発光輝度、量子効率等にすぐれた蛍光体を提供することができる。このCaとSrの少なくともいずれか一方の元素を有しており、CaとSrの一部を、Be、Mg、Ba、Znで置換してもよい。2種以上の混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。ここで、Srのみ、若しくは、Caのみのときより、SrとCaとを混合した方が、より長波長側にピーク波長がシフトする。SrとCaのモル比が、7:3若しくは3:7のとき、Ca、Srのみを用いた場合と比べて、長波長側にピーク波長がシフトしている。さらに、SrとCaのモル比が、ほぼ5:5のとき、最も長波長側にピーク波長がシフトする。

#### 【0043】

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素である。そのため、C、Si、Geなどを単独で使用することもできるが、CとSi、GeとSi、TiとSi、ZrとSi、GeとTiとSiなどの組合せも可能である。特に、窒化物蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な窒化物蛍光体を提供することができる。Siの一部を、C、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfで置換してもよい。Siを必須とする混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。例えば、Siを95重量%用いて、Geを5重量%用いることができる。

#### 【0044】

Rは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素である。Eu、Pr、Ceなどを単独で使用することもできるが、CeとEu、PrとEu、LaとEuなどの組合せも可能である。特に、賦活剤として、Euを用いることにより、黄色から赤色領域にピーク波長を有する発光特性に優れた窒化物蛍光体を提供することができる。Euの一部を、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luで置換してもよい。Euの一部を他の元素で置換することにより、他の元素は、共賦活として作用する。共賦活とすることにより色調を変化させることができ、発光特性の調整を行うことができる。Euを必須とする混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。以下の実施例は、発光中心に希土類元素であるユウロビウムEuを用いる。ユウロビウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 $\text{Eu}^{2+}$ を賦活剤として用いる。 $\text{Eu}^{2+}$ は、酸化されやすく、3価の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の組成で市販されている。しかし、市販の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロビウム単体、窒化ユウロビウムを用いることが好ましい。

#### 【0045】

ホウ素を添加した場合の効果は、 $\text{Eu}^{2+}$ の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光特性の向上を図ることができる。また、粒径を大きくし、発光特性の向上を図ることができる。

#### 【0046】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Li、Na、K、Rb、Csからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第I族元素を1以上500PPm以下含むこともできる。第I族元素は、製造工程における焼成時に、飛散するため、原料への添加当初より、焼成後の添加量の

方が、少ない量となっている。そのため、原料に添加する量を1000PPm以下に調整することが好ましい。これにより、発光輝度等の発光効率の調整を図ることができるからである。第I族元素を添加することにより、上述のように、発光輝度、量子効率の向上を図ることができる。

#### 【0047】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Cu、Ag、Auからなる第I族元素、Al、Ga、Inからなる第III族元素、Ti、Zr、Hf、Sn、Pbからなる第IV族元素、P、S、b、Biからなる第V族元素、Sからなる第VI族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を1以上500PPm以下含むこともできる。これらの元素も、第I族元素と同様に、製造工程における焼成時に、これらの元素が飛散するため、原料への添加当初より、焼成後の添加量の方が、少ない量となっている。そのため、原料に添加する量を1000PPm以下に調整することが好ましい。これらの元素を添加することにより、発光効率の調整を行うことができる。

10

#### 【0048】

前記窒化物蛍光体は、さらに、Ni、Crのいずれかの元素を1以上500PPm以下含むこともできる。残光を調節するためである。そのため、原料に添加する量を1000PPm以下に調整することが好ましい。

#### 【0049】

上述の窒化物蛍光体に、さらに加える元素は、通常、酸化物、若しくは酸化水酸化物で加えられるが、これに限定されるものではなく、メタル、窒化物、イミド、アミド、若しくはその他の無機塩類でも良く、また、予め他の原料に含まれている状態でも良い。

20

#### 【0050】

前記窒化物蛍光体の組成中に酸素が含有されている。酸素は、原料となる各種酸化物から導入されるか、焼成中に酸素が混入してくることが考えられる。この酸素は、Eu拡散、粒成長、結晶性向上の効果を促進すると考えられる。すなわち、原料に使用される一の化合物をメタル、窒化物、酸化物と変えても同様の効果が得られるが、むしろ酸化物を用いた場合の効果が大きい場合もある。窒化物蛍光体の結晶構造は、単斜晶又は斜方晶があるが、非単結晶、六方晶系などもある。

#### 【0051】

(蛍光体の製造方法)

次に、図2を用いて、本発明に係る蛍光体、Bを含有する $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Li、Na、K、B等及びOが含有されている。

30

#### 【0052】

原料のCaを粉砕する(P1)。原料のCaは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料Caは、Li、Na、K、B、Alなどを含有するものでもよい。原料は、精製したものが好ましい。これにより、精製工程を必要としないため、蛍光体の製造工程を簡略化でき、安価な窒化物蛍光体を提供することができるからである。原料のCaは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Caの粉砕の目安としては、平均粒径が約0.1 $\mu\text{m}$ 以上15 $\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが、他の原料との反応性、焼成時及び焼成後の粒径制御などの観点から好ましいが、この範囲に限定されない。Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

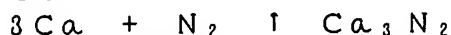
40

#### 【0053】

原料のCaを、窒素雰囲気中で窒化する(P2)。この反応式を、化1に示す。

#### 【0054】

##### 【化1】



Caを、窒素雰囲気中、600~900℃、約5時間、窒化して、Caの窒化物を得ることができる。Caの窒化物は、高純度のものが好ましい。

50

## 【0055】

Caの窒化物を粉砕する(P3)。Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

## 【0056】

原料のSiを粉砕する(P4)。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、Li、Na、K、B、Al、Cuなどの異なる元素が含有されていてもよい。Siも、原料のCaと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが他の原料との反応性、焼成時及び焼成後の粒径制御などの観点から好ましい。

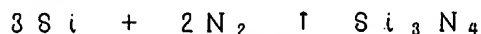
10

## 【0057】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P5)。この反応式を、化2に示す。

## 【0058】

## 【化2】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800~1200℃、約5時間、窒化して、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましい。

20

## 【0059】

同様に、Siの窒化物を粉砕する(P6)。

## 【0060】

次に、Euの化合物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ に、Bの化合物 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を湿式混合する(P7)。Euの化合物として、酸化ユウロビウムを使用するが、金属ユウロビウム、窒化ユウロビウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロビウムは、高純度のものが好ましい。Bの化合物等の異なる元素を湿式混合するが、乾式混合することもできる。これらの混合物は、酸化されやすいものもあるため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

30

## 【0061】

Bの化合物 $\text{H}_3\text{BO}_3$ の他に、第I族元素、第IV族元素などをEuと湿式混合することもできる。第I族元素、第IV族元素などの化合物は、例えば、 $\text{H}_2\text{MOO}_4$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{RbCl}$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等を使用することができ、これら化合物をCaの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物等と別に添加しているが、Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物等の原料組成中に、異なる元素が含有されていてもよい。

40

## 【0062】

Euの化合物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ と、Bの化合物 $\text{H}_3\text{BO}_3$ との混合物を、酸化雰囲気中で焼成する(P8)。

## 【0063】

EuとBの混合物を粉砕する(P9)。粉砕後のEuとBの混合物の平均粒径は、約0.1  $\mu\text{m}$ から15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

50

## 【0064】

上記粉碎を行った後、Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物を混合する（P10）。

## 【0065】

P7～P9の工程を省略し、P10の工程で、Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bの化合物H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を、乾式で混合することもできる。

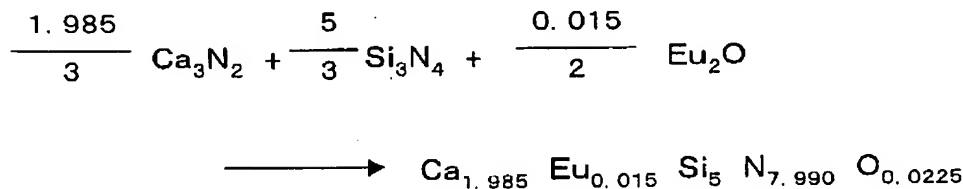
## 【0066】

Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する（P11）。焼成により、Bが添加されたCa<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>：Euで表される蛍光体を得ることができる（P12）。この焼成による窒化物蛍光体の反応式を、化3に示す。

10

## 【0067】

## 【化3】



20

## 【0068】

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

## 【0069】

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から2000℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1800℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素（BN）材質の坩堝、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝の他に、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）材質の坩堝を使用することもできる。これらB、Al等は、Moよりも、輝度の向上を図ることができ、高い発光効率を有する蛍光体を提供することができるからである。

30

## 【0070】

また、還元雰囲気は、窒素、水素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、アンモニアの少なくとも1種以上を含む雰囲気とする。ただし、これら以外の還元雰囲気下でも焼成を行うことができる。

## 【0071】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする窒化物蛍光体を得ることが可能である

40

## 【0072】

## (蛍光体)

発光装置に使用される蛍光体は、本発明に係る窒化物蛍光体の他に、青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上の蛍光体を混合して、使用することができる。

## 【0073】

青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体には、種々の蛍光体があるが、特に、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸

50

化物蛍光体、及び少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれかが1以上であることが好ましい。これにより、所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。本発明に係る蛍光体と、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等とを用いた場合、これら蛍光体における自己吸収が少ないため、効率よく発光を取り出すことができる。具体的には、 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12} : \text{R}$  ( $\text{Ln}$ は、Y、Gd、Laから選ばれる少なくとも1以上である。Mは、Al、Caの少なくともいずれか一方を含む。Rは、ランタノイド系である。)、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ga}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12} : \text{R}$  (Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。 $0 < \text{R} < 0.5$ である。))を使用することができる。該蛍光体は、近紫外から可視光の短波長側、270~500nmの波長域の光により励起され、500~600nmにピーク波長を有する。但し、前記第3の発光スペクトルを有する蛍光体は、上記の蛍光体に限定されず、種々の蛍光体を使用する。

10

#### 【0074】

前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等を含むことにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等は、発光素子10により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子10により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体と前記窒化物蛍光体とを透光性を有するコーティング部材と一緒に混合した蛍光体11と、発光素子10により発光された青色光とを組み合わせたことにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数Raが75乃至95であり色温度が2000乃至8000Kである。特に好ましいのは、平均演色評価数Ra及び色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度及び平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体及び本発明に係る蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数R9がほぼ0に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体中に含有することにより、特殊演色評価数R9を60乃至70まで高めることができる。ここで、特殊演色評価数R9は、平均演色評価数とは別の7種類の色票の個々の色ズレを基礎として求めるもので、7種類の平均ではない。7種類の色票としては、比較的彩度の高い赤、黄、緑、青、人の皮膚（白人）、木の葉の緑、人の皮膚（日本人）を代表するものが選ばれている。それぞれ順に、R9、R10、R11、R12、R13、R14、R15と呼ばれる。このうち、R9は、赤を示す色票である。

20

30

#### 【0075】

また、本発明の窒化物蛍光体と組み合わせて用いられる蛍光体は、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等に限定されるものではなく、該蛍光体と同様の目的を有する青色領域から、緑色領域、黄色領域、赤色領域までに第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体も、前記窒化物蛍光体と組み合わせて使用することができる。これにより、光の混色の原理による白色に発光する発光装置を提供することができる。窒化物蛍光体と組み合わせて用いられる蛍光体は、緑色系発光蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、青色系発光蛍光体 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、赤色系発光蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、Y

40

50



$\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}$ などをドーピングすることにより、所望の発光スペクトルを得ることが出来る。但し、緑色、青色、赤色等の発光蛍光体は、上記の蛍光体に限定されず、種々の蛍光体を使用することができる。

#### 【0076】

(励起光源)

励起光源は、半導体発光素子、レーザーダイオード、アーク放電の陽光柱において発生する紫外放射、グロー放電の陽光柱において発生する紫外放射などがある。特に、近紫外領域の光を放射する半導体発光素子及びレーザーダイオード、青色に発光する半導体発光素子及びレーザーダイオード、青緑色に発光する半導体発光素子及びレーザーダイオードが好ましい。

10

#### 【0077】

近紫外から可視光の短波長領域の光は、270nmから500nm付近までの波長領域をいう。

#### 【0078】

(発光素子)

本発明において発光素子は、蛍光体を効率よく励起可能な発光波長を発光できる発光層を有する半導体発光素子が好ましい。このような半導体発光素子の材料として、BN、SiC、 $\text{ZnSe}$ やGaN、InGaN、InAlGa $\text{N}$ 、AlGa $\text{N}$ 、BaAlGa $\text{N}$ 、BiInAlGa $\text{N}$ など種々の半導体を挙げることができる。同様に、これらの元素に不純物元素としてSiやZnなどを含有させ発光中心とすることもできる。蛍光体を効率良く励起できる紫外領域から可視光の短波長を効率よく発光可能な発光層の材料として特に、窒化物半導体(例えば、AlやGaを含む窒化物半導体、InやGaを含む窒化物半導体として $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \leq 1$ )がより好適に挙げられる。

20

#### 【0079】

また、半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが好適に挙げられる。半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることにより出力を向上させることもできる。

30

#### 【0080】

窒化物半導体を使用した場合、半導体用基板にはサファイア、スピネル、SiC、Si、 $\text{ZnO}$ 、GaAs、Ga $\text{N}$ 等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイア基板を利用することが好ましい。このサファイア基板上にHVPE法やMOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。サファイア基板上にGa $\text{N}$ 、Al $\text{N}$ 、GaAl $\text{N}$ 等の低温で成長させ非単結晶となるバッファ層を形成しその上にPn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

#### 【0081】

窒化物半導体を使用したPn接合を有する紫外領域を効率よく発光可能な発光素子例として、バッファ層上に、サファイア基板のオリフラ面と略垂直に $\text{SiO}_2$ をストライプ状に形成する。ストライプ上にHVPE法を用いてGa $\text{N}$ をELOG(Epitaxial Lateral Over Grows Ga $\text{N}$ )成長させる。続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムの井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムの障壁層を複数積層させた多重量子井戸構造とされる活性層、P型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、P型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成などの構成が挙げられる。活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

40

#### 【0082】

50

窒化物半導体は、不純物をドーパしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化物半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーパさせることが好ましい。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーパしただけではp型化しにくいのでp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。サファイア基板をとらない場合は、第1のコンタクト層の表面までp型側からエッチングさせ各コンタクト層を露出させる。各コンタクト層上にそれぞれ電極形成後、半導体ウエハからチップ状にカットすることで窒化物半導体からなる発光素子を形成させることができる。

10

#### 【0083】

発光装置において、量産性よく形成させるためには透光性封止部材を利用して形成させることが好ましい。特に、蛍光体11を混合して封止することため、透光性の樹脂が好ましい。この場合蛍光体からの発光波長と透光性樹脂の劣化等を考慮して、発光素子は紫外域に発光スペクトルを有し、その主発光波長は360nm以上420nm以下のものや、450nm以上470nm以下のものも使用することができる。

#### 【0084】

ここで、半導体発光素子は、不純物濃度 $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ で形成されるn型コンタクト層のシート抵抗と、透光性p電極のシート抵抗とが、 $R_P \geq R_n$ の関係となるように調節されていることが好ましい。n型コンタクト層は、例えば膜厚3~10 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは4~6 $\mu\text{m}$ に形成されると好ましく、そのシート抵抗は10~15 $\Omega / \square$ と見積もられることから、このときの $R_P$ は前記シート抵抗値以上のシート抵抗値を有するように薄膜に形成するとよい。また、透光性p電極は、膜厚が150 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜で形成されていてもよい。また、p電極は金属以外のITO、ZnOも使用することができる。ここで透光性p電極の代わりに、メッシュ状電極などの複数の光取り出し用開口部を備えた電極も使用することができる。

20

#### 【0085】

また、透光性p電極が、金および白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種の他の元素とから成る多層膜または合金で形成される場合には、含有されている金または白金族元素の含有量により透光性p電極のシート抵抗の調整をすると安定性および再現性が向上される。金または金属元素は、本発明に使用する半導体発光素子の波長領域における吸収係数が高いので、透光性p電極に含まれる金又は白金族元素の量は少ないほど透過性がよくなる。従来の半導体発光素子はシート抵抗の関係が $R_P \leq R_n$ であったが、本発明では $R_P \geq R_n$ であるので、透光性p電極は従来のものと比較して薄膜に形成されることとなるが、このとき金または白金族元素の含有量を減らすことで薄膜化が容易に行える。

30

#### 【0086】

上述のように、本発明で用いられる半導体発光素子は、n型コンタクト層のシート抵抗 $R_n \Omega / \square$ と、透光性p電極のシート抵抗 $R_P \Omega / \square$ とが、 $R_P \geq R_n$ の関係を成していることが好ましい。半導体発光素子として形成した後には $R_n$ を測定するのは難しく、 $R_P$ と $R_n$ との関係を知るのは実質上不可能であるが、発光時の光強度分布の状態からどのような $R_P$ と $R_n$ との関係になっているのかを知ることができる。

40

#### 【0087】

透光性p電極とn型コンタクト層とが $R_P \geq R_n$ の関係であるとき、前記透光性p電極上に接して延長伝導部を有するp側台座電極を設けると、さらなる外部量子効率の向上を図ることができる。延長伝導部の形状及び方向に制限はなく、延長伝導部が衛線上である場合、光を遮る面積が減るので好ましいが、メッシュ状でもよい。また形状は、直線状以外に、曲線状、格子状、枝状、状でもよい。このときp側台座電極の総面積に比例して遮光効果が増大するため、遮光効果が発光増強効果を上回らないように延長導電部の線幅及び長さを設計するのがよい。

50

【0088】

(発光素子)

上述の紫外光励起の発光素子と異なる青色光励起の発光素子を使用することもできる。青色光励起の発光素子10は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープのn型GaN層、Siがドーパされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、MgがドーパされたP型GaNからなるP型GaNからなるPクラッド層、MgがドーパされたP型GaNからなるP型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子10も使用できる。

10

【0089】

Pオーミック電極は、P型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのPオーミック電極上の一部にPパッド電極3が形成される。

【0090】

また、n電極は、エッチングによりP型コンタクト層からアンドープGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【0091】

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、Zn等のn型、P型不純物がドーパされたGaNを利用しても良い。

20

【0092】

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360~550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。

【0093】

(コーティング部材)

コーティング部材12(光透光性材料)は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカソル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体11と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

30

【0094】

(リードフレーム)

リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。

【0095】

マウントリード13aは、発光素子10を配置させるものである。マウントリード13aの上部は、カップ形状になっており、カップ内に発光素子10をダイボンドし、該発光素子10の外周面を、カップ内を前記蛍光体11と前記コーティング部材12とで覆っている。カップ内に発光素子10を複数配置しマウントリード13aを発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子10などによりマウントリード13aとダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、Aθーエースと、カーボンペースト、金属パンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

40

【0096】

50

インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された発光素子10の電極3から延びる導電性ワイヤ14との電氣的接続を図るものである。インナーリード13bは、マウントリード13aとの電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード13a上に複数の発光素子10を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0097】

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ14は、発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0098】

(モールド部材)

モールド部材15は、発光素子10、蛍光体11、コーティング部材12、リードフレーム13及び導電性ワイヤ14などを外部から保護するために設けられている。モールド部材15は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子10からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材15は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材15の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、シリカソル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材15には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光体を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材12との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

【0099】

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0100】

なお、温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

【0101】

【実施例】

(実施例1乃至4)

表1は、実施例1乃至4の窒化物蛍光体の特性を示す。

【0102】

また、図3は、実施例3の窒化物蛍光体を $E \times = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例3の窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図5は、実施例3の窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図6は、実施例3の窒化物蛍光体を撮影したSEM写真である。図6(a)は、1000倍で撮影している。図6(b)は、5000倍で撮影している。

【0103】

【表1】

実施例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
1	10	0.596	0.398	100	100
2	200	0.598	0.397	107	108
3	500	0.598	0.396	112	113
4	1000	0.598	0.396	110	112

## 【0104】

実施例1乃至4は、 $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ で表される窒化物蛍光体であって、Bを所定量含有している。実施例1の窒化物蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示す。 10

## 【0105】

実施例1乃至4において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。

## 【0106】

まず、原料のCaを1~15 $\mu m$ に粉碎し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Caの窒化物を0.1~10 $\mu m$ に粉碎した。原料のCaを20g秤量し、窒化を行った。

## 【0107】

同様に、原料のSiを1~15 $\mu m$ に粉碎し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Siの窒化物を0.1~10 $\mu m$ に粉碎した。原料のSiを20g秤量し、窒化を行った。 20

## 【0108】

次に、Euの化合物Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に、Bの化合物H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を湿式混合した。Euの化合物Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を20g、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を所定量秤量した。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を溶液とした後、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に混合し、乾燥した。乾燥後、700℃~800℃で約5時間、酸化雰囲気中で焼成を行った。これによりBが添加された酸化ユウロピウムが製造された。この焼成後、EuとBとの混合物を0.1~10 $\mu m$ に粉碎した。

## 【0109】

Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBの混合物を、窒素雰囲気中で混合した。実施例1乃至4において、原料である窒化カルシウムCa<sub>3</sub>N<sub>2</sub>：窒化ケイ素Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>：酸化ユウロピウムEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各元素の混合比率（モル比）は、Ca：Si：Eu=1.94：5：0.06となるように調整する。この混合比率になるように、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>（分子量148.26）、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（分子量140.31）を、EuとBの混合物を秤量し、混合を行った。Bの添加量は、最終組成の分子量に対して10ppm、200ppm、500ppm、1000ppmである。 30

## 【0110】

上記化合物を混合し、焼成を行った。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、上記化合物を坩堝に投入し、室温から徐々に昇温して、約1600℃で約5時間、焼成を行い、ゆっくりと室温まで冷却した。一般に、添加していたBは、焼成を行っても組成中に残留しているが、焼成によりBの一部が飛散して、最終生成物中に、当初の添加量よりも少ない量が残存している場合がある。 40

## 【0111】

実施例1乃至4の窒化物蛍光体の発光輝度及び量子効率は、実施例1を100%とし、これを基準に相対値で表す。

## 【0112】

表1よりBを10000ppm以下添加したとき、特に1ppm以上1000ppm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

## 【0113】

実施例1乃至4の窒化物蛍光体の平均粒径は、6.3乃至7.8 $\mu m$ であった。また、実施例中の蛍光体には、酸素が、0.5~1.2重量%含有されていた。 50

## 【0114】

実施例に係る窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。

## 【0115】

実施例に係る窒化物蛍光体は、温度特性が極めて良好である。実施例3の窒化物蛍光体の温度特性は、100℃のとき97%、200℃のとき70%であった。

## 【0116】

実施例1乃至4の窒化物蛍光体は、460nmの励起光源により励起させたとき609nm近傍にピーク波長を有する。

## 【0117】

(実施例5乃至9)

表2は、実施例5乃至9の窒化物蛍光体の特性を示す。

## 【0118】

## 【表2】

実施例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
5	10	0.596	0.396	100	100
6	200	0.598	0.396	100	100
7	500	0.598	0.396	100	100
8	1000	0.598	0.396	105	104
9	10000	0.598	0.396	102	101

## 【0119】

実施例5乃至9は、 $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ で表される窒化物蛍光体であって、Bを所定量含有している。実施例5の窒化物蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示す。

## 【0120】

実施例5乃至9において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。

## 【0121】

実施例5乃至9は、実施例1乃至4と製造方法が異なる。

## 【0122】

まず、原料のCaを1~15μmに粉碎し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Caの窒化物を0.1~10μmに粉碎した。原料のCaを20g秤量し、窒化を行った。

## 【0123】

同様に、原料のSiを1~15μmに粉碎し、窒素雰囲気中で窒化した。その後、Siの窒化物を0.1~10μmに粉碎した。原料のSiを20g秤量し、窒化を行った。

## 【0124】

Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 $Eu_2O_3$ 、Bの化合物 $H_3BO_3$ を乾式で混合を行った。 $Eu_2O_3$ を20g、 $H_3BO_3$ を所定量秤量したものを使用した。実施例5乃至9において、原料である窒化カルシウム $Ca_3N_2$ ：窒化ケイ素 $Si_3N_4$ ：酸化ユウロピウム $Eu_2O_3$ の各元素の混合比率（モル比）は、Ca：Si：Eu=1.94：5：0.06となるように調整する。Bの添加量は、最終組成の分子量に対して10PPm、200PPm、500PPm、1000PPm、10000PPmである。

## 【0125】

上記化合物を混合し、焼成を行った。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、上記化合物を坩堝に投入し、室温から徐々に昇温して、約1600℃で約5時間、焼成を行い、ゆっくりと室温まで冷却した。

## 【0126】

実施例5乃至9の窒化物蛍光体の発光輝度及び量子効率、実施例5を100%とし、これを基準に相対値で表す。

## 【0127】

表2よりBを10000PPm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

## 【0128】

実施例5乃至9の窒化物蛍光体の平均粒径は、6.0乃至7.2 $\mu$ mであった。酸素濃度は、0.7~1.0重量%であった。

## 【0129】

(実施例10乃至15)

表3は、実施例10乃至15の窒化物蛍光体の特性を示す。

## 【0130】

## 【表3】

実施例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
10	10	0.618	0.375	100	100
11	100	0.619	0.374	104	107
12	200	0.620	0.373	105	109
13	500	0.618	0.376	106	105
14	1000	0.620	0.373	97	102
15	5000	0.625	0.368	95	110

## 【0131】

実施例10乃至15は、 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される窒化物蛍光体であって、Bを所定量含有している。実施例10の窒化物蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示す。

## 【0132】

実施例10乃至15において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Srのモル濃度に対してのモル比である。

## 【0133】

実施例10乃至15は、実施例1乃至4と、ほぼ同じ製造方法により製造を行った。実施例1乃至4で使用したCaに代えて、実施例10乃至15は、Srを使用した。実施例1乃至4は約1600℃で焼成を行ったが、実施例10乃至15は約1350℃で焼成を行った。

## 【0134】

表3よりBを10000PPm以下添加したとき、特に10PPm以上5000PPm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

## 【0135】

実施例10乃至15の窒化物蛍光体の平均粒径は、2.1乃至4.7 $\mu$ mであった。酸素濃度は、0.3~1.1重量%であった。

## 【0136】

(実施例16乃至20)

表4は、実施例16乃至20の窒化物蛍光体の特性を示す。

## 【0137】

## 【表4】

実施例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
16	10	0.629	0.364	100	100
17	100	0.628	0.365	101	101
18	500	0.629	0.364	102	103
19	1000	0.628	0.365	98	98
20	5000	0.629	0.364	92	97

## 【0138】

実施例16乃至20は、 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される窒化物蛍光体であって、Bを所定量含有している。実施例16の窒化物蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示す。

10

## 【0139】

実施例16乃至20において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、Srのモル濃度に対してのモル比である。

## 【0140】

実施例16乃至20は、実施例1乃至4と、ほぼ同じ製造方法により製造を行った。実施例1乃至4で使用したCaに代えて、実施例16乃至20は、Srを使用した。

## 【0141】

表4よりBを1000ppm以下添加したとき、特に10ppm以上500ppm以下添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

20

## 【0142】

実施例16乃至20の窒化物蛍光体の平均粒径は、3.2乃至3.9 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0143】

(実施例21乃至26)

表5は、実施例21乃至26の窒化物蛍光体の特性を示す。

## 【0144】

【表5】

実施例	Bの添加量 (ppm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
21	10	0.636	0.357	100	100
22	100	0.635	0.357	100	100
23	200	0.636	0.356	102	103
24	500	0.636	0.356	101	102
25	1000	0.636	0.356	98	99
26	5000	0.636	0.356	88	105

30

## 【0145】

実施例21乃至26は、 $(\text{Ca}_{0.285}\text{Sr}_{0.685}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される窒化物蛍光体であって、Bを所定量含有している。実施例21の窒化物蛍光体を基準に、発光輝度、量子効率を相対値で示す。

40

## 【0146】

実施例21乃至26において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、CaとSrとの混合物のモル濃度に対してのモル比である。

## 【0147】

実施例21乃至26は、実施例1乃至4と、ほぼ同じ製造方法により製造を行った。実施例1乃至4で使用したCaに代えて、実施例21乃至26は、CaとSrの混合物を用い、CaとSrのモル比は、3:7である。

## 【0148】

表5よりBを5000ppm以下添加したとき、特に10ppm以上1000ppm以下

50



添加したとき、発光輝度、量子効率とも高い値を示した。

【0149】

実施例21乃至26の窒化物蛍光体の平均粒径は、1.6乃至2.0 $\mu$ mであった。

【0150】

<発光装置1>

発光装置1は、赤味成分を付加した白色発光装置に関する。図1は、本発明に係る発光装置1を示す図である。図7は、本発明に係る発光装置1の色度座標を示す図である。

【0151】

発光装置1は、サファイア基板1上にn型及びP型のGa<sub>2</sub>N層の半導体層2が形成され、該n型及びP型の半導体層2に電極3が設けられ、該電極3は、導電性ワイヤ14によりリードフレーム13と導電接続されている。発光素子10の上部は、蛍光体11及びコーティング部材12で覆われ、リードフレーム13、蛍光体11及びコーティング部材12等の外周をモールド部材15で覆っている。半導体層2は、サファイア基板1上にn<sup>+</sup>Ga<sub>2</sub>N:Si、n-AlGa<sub>2</sub>N:Si、n-Ga<sub>2</sub>N、GaInN QWS、P-Ga<sub>2</sub>N:Mg、P-AlGa<sub>2</sub>N:Mg、P-Ga<sub>2</sub>N:Mgの順に積層されている。該n<sup>+</sup>Ga<sub>2</sub>N:Si層の一部はエッチングされてn型電極が形成されている。該P-Ga<sub>2</sub>N:Mg層上には、P型電極が形成されている。リードフレーム13は、鉄入り銅を用いる。マウントリード13aの上部には、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子10がダイボンドされている。導電性ワイヤ14には、金を用い、電極3と導電性ワイヤ14を導電接続するためのパンプ4には、Niメッキを施す。蛍光体11には、実施例49の蛍光体とYAG系蛍光体とを混合する。コーティング部材12には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体11を所定の割合で混合したものを用いる。モールド部材15は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置1は、モールド部材15の半径2~4mm、高さ約7~10mmの上部が半球の円筒型である。

【0152】

発光装置1に電流を流すと、ほぼ460nmで励起する第1の発光スペクトルを有する青色発光素子10が発光し、この第1の発光スペクトルを、半導体層2を覆う蛍光体11が色調変換を行い、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する。また、蛍光体11中に含有されているYAG系蛍光体は、第1の発光スペクトルにより、第3の発光スペクトルを示す。この第1、第2及び第3の発光スペクトルが互いに混色となり赤みを帯びた白色に発光する発光装置1を提供することができる。

【0153】

本発明に係る発光装置1の蛍光体11は、実施例15の蛍光体と、コーティング部材12と、セリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体(Y-Gd-Al-O:Ce)とを混合した蛍光体を用いる。実施例15は、Bを添加したCa<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>7</sub>:Euの窒化物蛍光体である。一方、比較となる発光装置は、実施例15の蛍光体を含み、セリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体のみの蛍光体を用いる。本発明に係る発光装置1及び比較となる発光装置は、(Y<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ceの蛍光体を使用する。比較となる発光装置は、青色発光素子と(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体との組合せで発光を行っている。セリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体の代わりに、セリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体Y<sub>3</sub>(Al<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ceを使用することが好ましい。

【0154】

発光装置1の蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体:実施例15の蛍光体=10:3.8:0.6である。一方、発光装置2の蛍光体の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-Al-O:Ce)の蛍光体=10:3.6の重量比で混合している。

【0155】

本発明に係る発光装置１と、青色発光素子及び $Y-Gd-Al-O:Ce$ の蛍光体とを用いた発光装置とを比較する。表６は、発光装置１と比較となる発光装置の測定結果を示す。

【０１５６】

【表６】

	電流 IF (mA)	電圧 VF (V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度測定 Photometric (lm)	ピーク波長 Peak (nm)	半値幅 FWHM (nm)	視波長 Dominant (nm)
青色LED	20	4.05	14.78	0.955	464.02	19.35	468.05
青色LED+YAG	20	3.75	9.59	3.042	463.47	150.73	568.85
青色LED+YAG+窒化物蛍光体	20	3.80	5.84	1.890	598.00	196.36	582.75

	色調 x	色調 y	色温度 Tcp (K)	平均演色性 Ra	発光効率 (lm/W)
青色LED	0.134	0.057	—	—	11.8
青色LED+YAG	0.348	0.387	4939	78	40.6
青色LED+YAG+窒化物蛍光体	0.454	0.416	2828	76	24.9

【０１５７】

比較となる発光装置と比較して色調はほとんど変化していないが、演色性が改善されている。比較となる発光装置では、特殊演色評価数 $R_9$ が不足していたが、発光装置１では、 $R_9$ の改善が行われている。特殊演色評価数 $R_9$ は、比較的彩度の高い赤色の標準色からの色ずれを測定した値である。また、他の特殊演色評価数 $R_8$ 、 $R_{10}$ 等もより１００％に近い値に改善されている。ランパ効率は、高い数値を示している。

【０１５８】

コーティング部材１２と共に混合する蛍光体１１は、 $Y-Gd-Al-O:Ce$ の蛍光体と、窒化物蛍光体と、を混合して用いている。該蛍光体は、密度が異なるため、密度が高く、粒径が小さいものほど、一般には、早く沈降する。そのため、 $Y-Gd-Al-O:Ce$ の蛍光体が先に沈降し、窒化物蛍光体が次に沈降する。よって、同じコーティング部材１２と蛍光体１１とを用いていても、発光装置の色調に色むらが生じることとなる。そのため、窒化物蛍光体の粒径を所定の大きさに制御し、 $Y-Gd-Al-O:Ce$ の蛍光体と窒化物蛍光体とが、ほぼ同時に沈降することによって、色むらを生じないように改善することができる。

【０１５９】

<発光装置２>

図８は、本発明に係る発光装置２を示す図である。発光装置２は、表面実装タイプの発光装置である。該発光装置２に使用する発光素子１０１は、青色光励起の発光素子を使用するが、３８０～４００nmの紫外光励起の発光素子も使用することができ、発光素子１０１は、これに限定されない。

【０１６０】

発光層としてピーク波長が青色領域にある４６０nmのInGa<sub>0.5</sub>N系半導体層を有する発光素子１０１を用いる。該発光素子１０１には、P型半導体層とn型半導体層とが形成されており（図示しない）、該P型半導体層とn型半導体層には、リード電極１０２へ連結される導電性ワイヤ１０４が形成されている。リード電極１０２の外周を覆うように絶縁封止材１０３が形成され、短絡を防止している。発光素子１０１の上方には、パッケージ

105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。該透光性の窓部107の内面には、本発明に係る蛍光体108及びコーティング部材109の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。発光装置1では、実施例1の蛍光体を使用する。パッケージ105は、角部がとれた一辺が8mm~12mmの正方形である。

#### 【0161】

発光素子101で青色に発光した発光スペクトルは、反射板で反射した間接的な発光スペクトルと、発光素子101から直接射出された発光スペクトルとが、本発明の蛍光体108に照射され、白色に発光する蛍光体となる。

#### 【0162】

以上のようにして形成された発光装置を用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することによって、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

#### 【0163】

#### <発光装置3>

図9は、本発明に係るキャップタイプの発光装置3を示す図である。

#### 【0164】

発光装置1における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。

#### 【0165】

発光装置3は、発光装置1のモールド部材15の表面に、蛍光体（図示しない）を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被せることにより構成される。キャップ16は、蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含有する光透過性樹脂を、発光装置1のモールド部材15の形状に合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカソル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエン-アロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。キャップ16に使用される蛍光体は、実施例15を使用する。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、実施例15を用いる。しかし、キャップ16に蛍光体を用いるため、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみでもよい。

#### 【0166】

このように構成された発光装置は、発光素子10から放出された光の一部は、キャップ16を通過する際に、実施例43の蛍光体により波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体により波長変換されなかった青色系の光とが混合され、結果として、キャップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

#### 【0167】

#### 【発明の効果】

以上のことから、本発明は、励起光源に、青色に発光する半導体発光素子を用いて、該半導体発光素子により照射された光が波長変換され、黄から赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体を提供することができる。窒化物蛍光体を用いて、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができる。

#### 【0168】

また、本発明は、白色系に発光する発光装置であって、該白色系は、平均演色性評価数R<sub>a</sub>が80以上であり、特に赤みを示す特殊演色性評価数R<sub>9</sub>が70以上である発光装置を提供することができる。これにより、演色性に優れた白色系に発光する発光装置を提供す

10

20

30

40

50

ることができ、

【0169】

また、窒化物蛍光体と、青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体とを1以上混合することにより、パステルカラーなどの多色化が図られた発光装置を提供することができる。

【0170】

また、残光、粒径を所定の範囲に制御された窒化物蛍光体を提供することができる。

【0171】

さらに、発光特性、耐久性の向上が図られた窒化物蛍光体を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る発光装置1を示す図である。

【図2】本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法を示す図である。

【図3】実施例3の窒化物蛍光体を $E\lambda = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図4】実施例3の窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図5】実施例3の窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図6】実施例3の窒化物蛍光体を撮影したSEM写真である。

【図7】本発明に係る発光装置1の色度座標を示す図である。

【図8】本発明に係る発光装置2を示す図である。

【図9】本発明に係るキャップタイプの発光装置3を示す図である。

【符号の説明】

P1 原料のCaを粉砕する。

P2 原料のCaを窒素雰囲気中で窒化する。

P3 Caの窒化物を粉砕する。

P4 原料のSiを粉砕する。

P5 原料のSiを窒素雰囲気中で窒化する。

P6 Siの窒化物を粉砕する。

P7 Euの化合物 $Eu_2O_3$ に、Bの化合物 $H_3BO_3$ を湿式混合する。

P8 Euの化合物 $Eu_2O_3$ と、Bの化合物 $H_3BO_3$ との混合物を、酸化雰囲気中で焼成する。

P9 EuとBの混合物を粉砕する。

P10 Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBとの混合物を混合する。

P11 Caの窒化物、Siの窒化物、EuとBとの混合物をアンモニア雰囲気中で焼成する。

P12 Bが添加された $Ca_2Si_5N_8:Eu$ で表される蛍光体。

1 基板

2 半導体層

3 電極

4 パンプ

10 発光素子

11 蛍光体

12 コーティング部材

13 リードフレーム

13a マウントリード

13b インナーリード

14 導電性ワイヤ

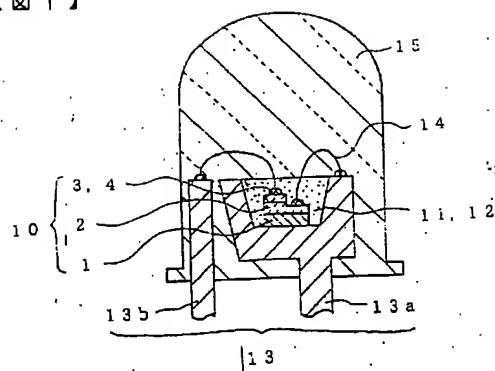
15 モールド部材

101 発光素子

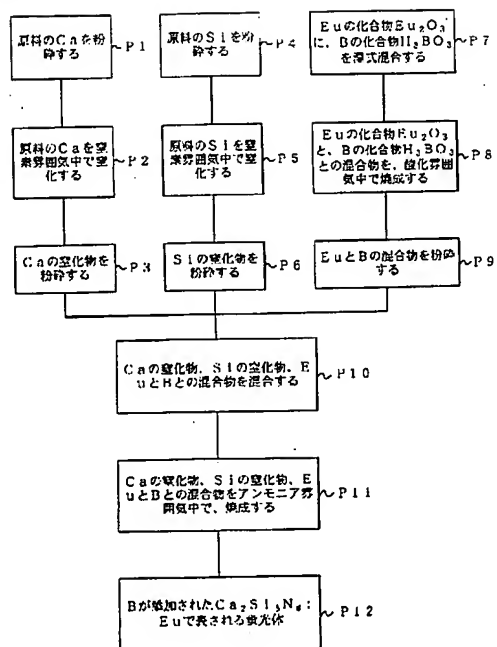
102 リード電極

- 103 絶縁封止材
- 104 導電性ワイヤ
- 105 パッケージ
- 106 リッド
- 107 窓部
- 108 蛍光体
- 109 コーティング部材

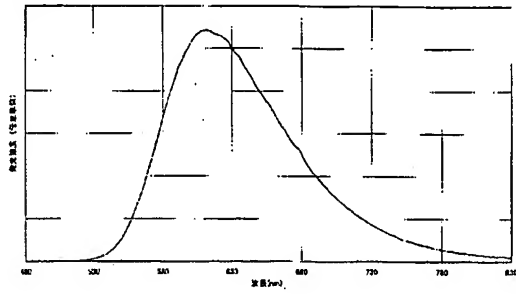
【図1】



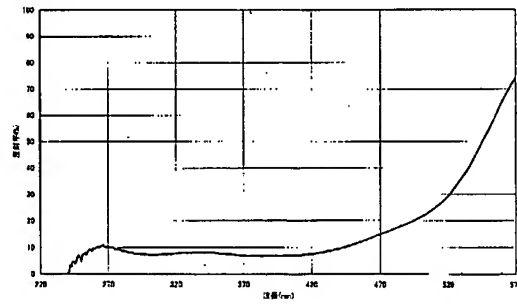
【図2】



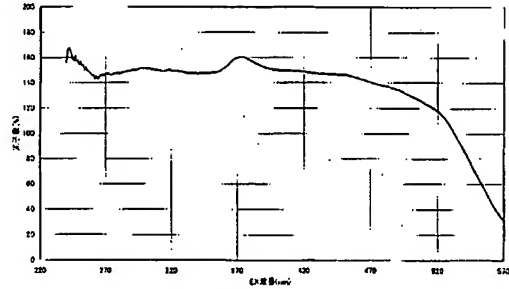
【図 3】



【図 5】

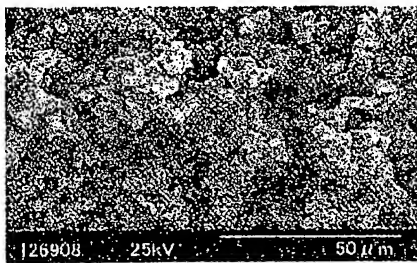


【図 4】

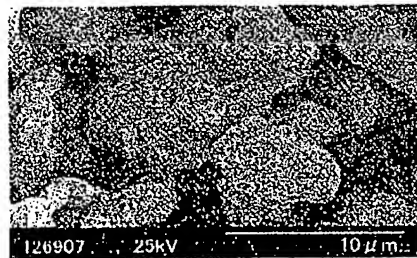


【図 6】

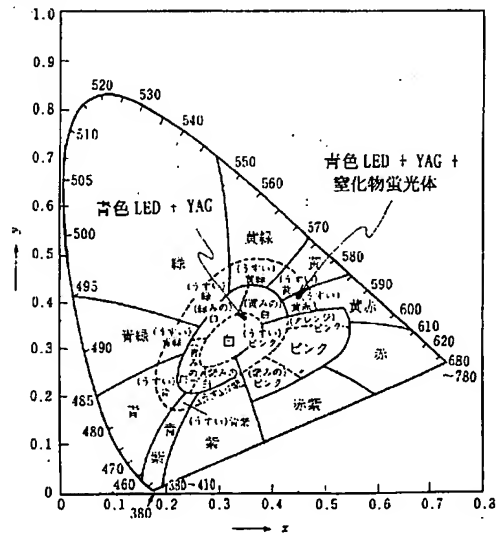
(a)



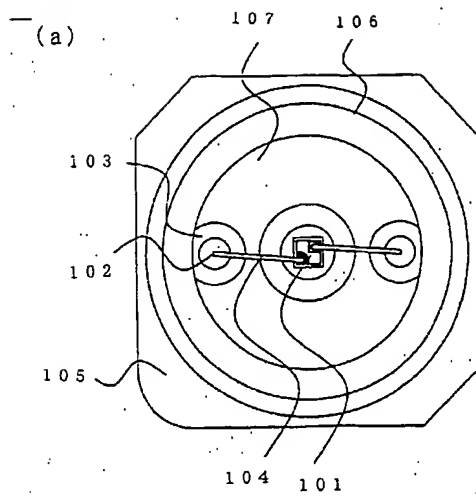
(b)



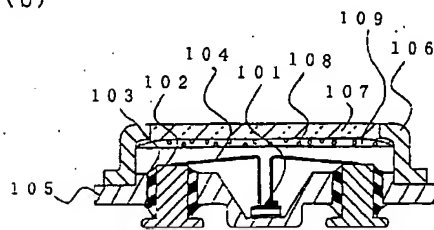
【図 7】



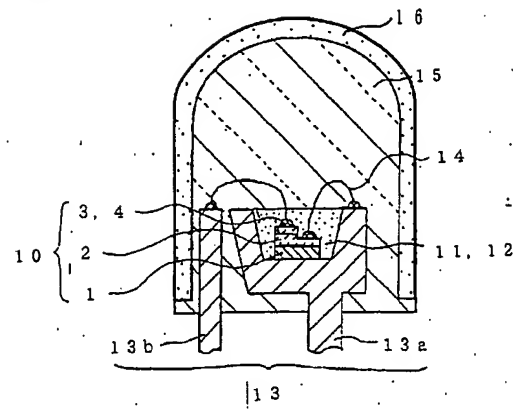
【図8】



(b)



【図9】



## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/67

H 0 1 L 33/00

F I

C 0 9 K 11/66

C 0 9 K 11/67

H 0 1 L 33/00

テーマコード (参考)

N

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA04 XA05 XA06 XA08 XA12 XA14 XA20  
 XA22 XA30 XA32 XA36 XA40 XA50 XA56 XA72 YA00 YA03  
 YA05 YA09 YA11 YA13 YA16 YA19 YA22 YA24 YA28 YA29  
 YA31 YA37 YA39 YA40 YA47 YA49 YA50 YA51 YA55 YA63  
 YA72 YA79 YA82 YA83  
 5F041 AA03 AA11 AA44 CA05 CA34 CA40 CA46 DA18 DA19 DB01  
 DB09 EE25 FF01